Chimie Minerale Cours

CRISTALLOCHIMIE

BELMAATI

→ Introduction :

La matière existe sous 3 formes essentielles :

- etat solide
- " liquide
- " gazeux.

→ A L'etat gazeux ; La matiere n'a pas de forme propre, elle occupe tout le volume qu'on lui offre, quelque soit ses dimentions. Ceci indique que ces #tes molécules Constituants peuvent êtres ⊕ ou ⊖ eloignées les unes des autres, et Considerées comme independentes ; elles possèdent une grande liberté de Mvts. On peut admettre ds Ces conditions qu'elles exercent les unes sur les autres des interactions négligeable.

→ A L'etat liquide ou solide ; La matière n'occupe plus tout le volume qu'on lui donne, mais seulement une partie de celui-ci ; les molécules ne peuvent plus Considerées comme trés eloignées les unes des autres :

- A L'etat liquide, les molecules peuvent se mouvoir (bouger) les unes par rapport des autres ce qui permet au fluide de modifier sa forme géometrique, mais L'oblige à conserver un volume invariable.
- A L'etat solide ; les Molécules, atomes ; ions ; sont disposés selon des arrangements bien determinés ; ils doivent par conséquent y deumorer, croisés immobiles (peuvent effectuer quelques oscillations).

On distingue 2 formes bien #tes de solide :

S. Amorphe et S Cristalisé (Cristallin).

Ds les S.C ; les M, A, I sont disposés selon des arrangements bien determinés qui se reproduisent chaque fois que se forme un cristal d'une substance donneé Par Contre ; ds les S.A (S vitreux ou Verre) ; les arrangements sont moins réguliers et peuvent êtres amener à epouser (apprendre) une forme absoluement quelquencque. le plus souvant par refroidissement brusque de liquide

Certaines substances peuvent se presenter indiffenimment sous l'une ou l'autre forme :

→ La silice SiO_2 par exemple peut être amorphe et se présenter sous la forme d'un verre transparent (le verre de silice), soit être Cristalisé et se manifester sous forme de volume géometrique : le quartz.

→ Cristaux ioniques :

Ds un Cristal ionique, les atomes se trouvent à l'etat ion. Ces ions sont assimilés à des sphères rigides, et C'est La force electrostatique d'attraction entre les ions de charge opposée qui assure La cohésion du Cristal. Les liaisons ioniques sont des liaisons hétéropolaires Càd entre 2 signes Contraire (Na^+ et Cl^-). Elles apparaissent lorsque s'unissent des atomes d'electronégativité trés #tes

Un des deux (Na) possédant un potentiel d'ionisation peut elevé et L'autre (cl) une forte afinité electronique. Ces liaisons mettrent en jeu principalement La force electrostatique classique :

$$F = \frac{Q^{\oplus} Q^{\ominus}}{d^2}$$

Q : charge (positive ou négative) des ions

d : distance qui sépare les 2 ions.

Rappel :

- Potentiel d'ionisation.
- L'Afinité electronique.
- L'electronégativité
- les rayons ioniques.

→ Réseaux Cristallins :

• R - unidimentionnel :

On appelle réseau à une dimension, un ensemble de points equivalents equidistants situés sur m̂ droite ; chaque point appellé noeud, La distance séparée 2 noeuds : le paramètre de réseau.



avec $\boxed{\vec{r} = u\vec{a}}$

$\vec{a}$: vecteur de base
$u \in \mathbb{Z}$.

• R - bidimentionnel : horiz/verticals

. 2 Famille de droites parallèles et equidistances, definissent un réseau à 2 dimentions, les ~~intersecsion~~ intersection de ces droites sont les noeuds de réseau. Ils sont aux extrimités du vecteur de m̂ origine tel que : $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b}$ $(v, u \in \mathbb{R})$

avec : $\vec{a}$ et $\vec{b}$ vecteurs de base ou fondamentaux.

• Notion de rangée :

. On appelle rangée tte droite passant par 2 noeuds, le vecteur $\boxed{\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b}}$ issu d'une origine & defini d'une rangée ; que l'on notera : $[u, v]$

Exp : $\vec{r} = 2\vec{a} + \vec{b} \Rightarrow [2, 1]$ (rangée)

$\vec{r} = \vec{a} + 3\vec{b} \Rightarrow [1, 3]$ "

Le paramètre d'une rangée (distance séparant 2 noeuds proches, voisins de cette rangée) est le module de $\vec{r}$: $\boxed{\vec{r} = |\vec{r}| = |u\vec{a} + v\vec{b}|}$

• Notion de maille : parallélépipède

On appelle maille tout parallélogramme construit sur 2 vecteurs de réseau ayant la m̂ origine, on note l'aire de la maille est egale au produit vectoriel :

$\vec{S} = S\vec{n}$ 3 4 $\vec{r}_2$ $\vec{r}_1$

$$\boxed{S = \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2 = r_1 r_2 \sin\varphi \, \vec{n}}$$

avec : $\vec{r_1} = u_1\vec{a} + v_1\vec{b}$ et $\vec{r_2} = u_2\vec{a} + v_2\vec{b}$.

d'où : $S = \vec{r_1} \wedge \vec{r_2} = (u_1\vec{a} + v_1\vec{b}) \wedge (u_2\vec{a} + v_2\vec{b})$

$$= \begin{vmatrix} u_1 & u_2 \\ v_1 & v_2 \end{vmatrix} \vec{a} \wedge \vec{b}$$

$$(u_1 v_2 - v_1 u_2)\,\vec{a} \wedge \vec{b} = m\,\vec{a} \wedge \vec{b}$$

selon le cas : Si $m = 1 \Rightarrow$ La maille est dite simple ou élémentaire

$m > 1 \Rightarrow$ " " " multiple d'ordre n.

- R_ tridimensionnel :

Les noeuds sont les extrémités des vecteurs tels que :

$$\boxed{\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}} \quad u, v \text{ et } w \in \mathbb{Z}$$

→ Notion de rangée :

Tte droite passant par 2 noeuds definira une rangée $[\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}]$ de paramètre egal à $|\vec{r}| = |u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}|$

→ Notion de maille :

Tout parallélépipède construit sur 3 vecteurs de réseau definira une maille.

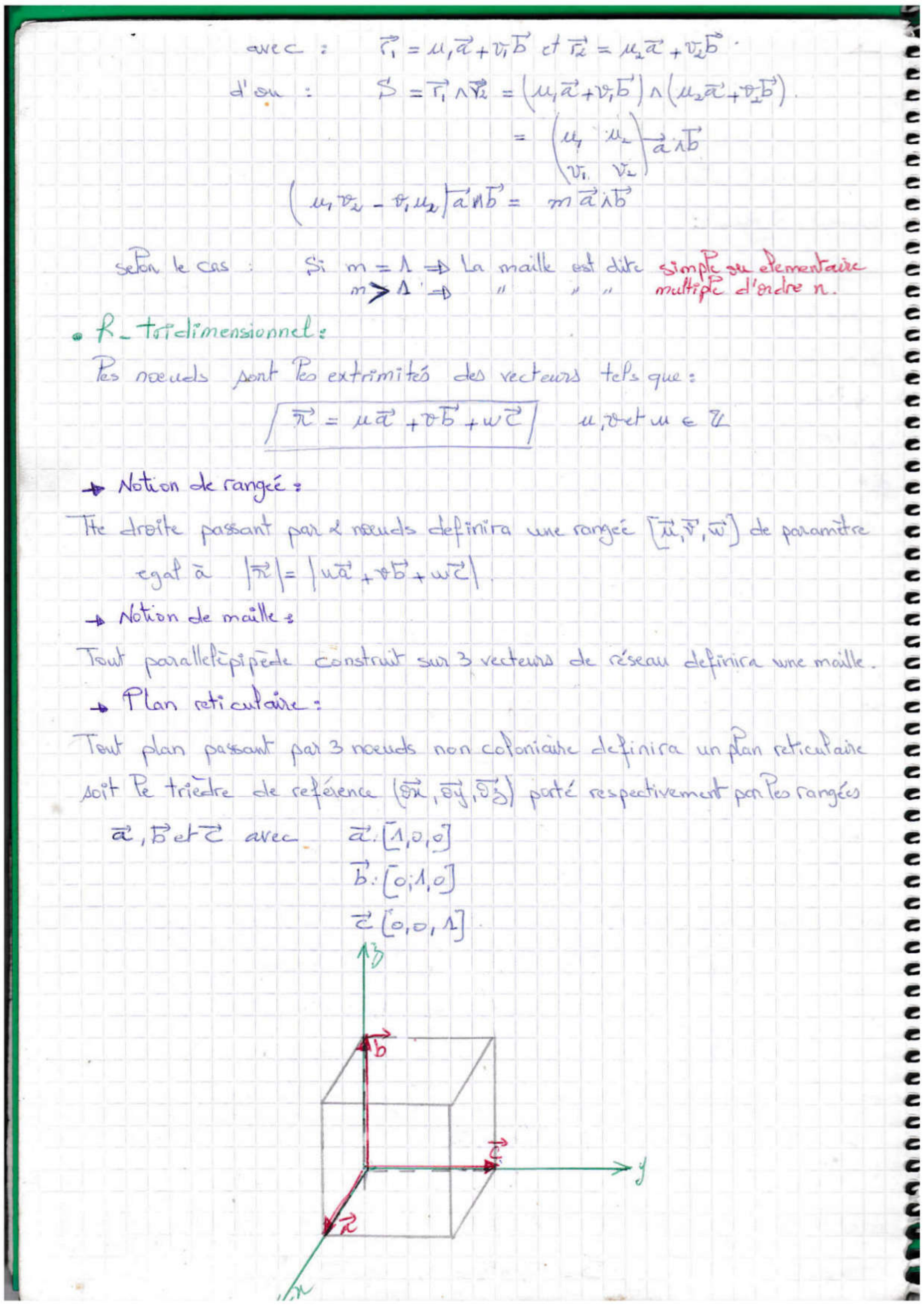
→ Plan reticulaire :

Tout plan passant par 3 noeuds non colinéaires definira un plan reticulaire

soit le trièdre de référence $(\vec{Ox}, \vec{Oy}, \vec{Oz})$ porté respectivement par les rangées $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ avec $\vec{a} : [1,0,0]$

$\vec{b} : [0,1,0]$

$\vec{c}\,[0,0,1]$



Soit un plan definit par les noeuds na, mb, p.c. Equation du plan (P) s'ecrit :

$$\frac{x}{na} + \frac{y}{mb} + \frac{z}{p.c} = 1$$

L'equat° du plan (P_1), le plan proche d'origine est // à (P) s'ecrit :

$$h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c} = 1$$

- h, k, l, entiers $\in \mathbb{Z}$ premier entre eux :
- P_1 coupe les axes $(\vec{ox}; \vec{oy}; \vec{oz})$ en $\frac{a}{h}$; $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$, avec (h, k, l) s'appellent les **indices de Miller**.

Exp : soit (1, 3, 2), Chercher (h, k, l), tracer le plan reticulaire Correspondant (P_1).

L'eq° du plan P est : $\frac{x}{a} + \frac{y}{3b} + \frac{z}{2c} = 1$

$\overline{m}$ dominateur est 6 ⟶ $(h, k, l) \equiv (6; 2, 3)$.

donc L'eq° du plan P_1 : $\frac{6x}{a} + \frac{2y}{b} + \frac{3z}{c} = 1$

(P)
(P_1)

→ Distance reticulaire dhkl :

On appelle dhkl, La distance séparant 2 plans consécutifs d'une meme famille hkl.

→ Systèmes Cristallins:

Un Cristal est formé de motif elementaire qui se repetent indefiniment. le motif elementaire d'un cristal Càd (le motif le plus simple, doit être tel que le Cristal puisse être reconstitué géometriquement par le simple translation de ce motif dans les 3 directions. le motif qui repond à ces exigeances est appellé:

Maille du réseau Cristallin.

La maille des ≠tes réseaux Cristallins ont des formes géometriques pouvons se placer en 7 groupes aux systèmes Cristallins ≠ts

Une fois connues les formes de la Maille ; il faut savoir Comment les noeuds du réseaux : atomes, ions ou molécules y sont disposés ? . On distingue 4 modes de réseaux

On connait au totale 14 types de réseaux Cristallins ≠ts qu'on appelle :

Réseaux de Bravais

- le mode de réseau P : les M elementaires ne contient des noeuds qu'aux sommets.
- " " I : la ME Contient les noeuds aux sommets ⊕ un noeud au centre.
- " " F : " " " " " aux centres des faces.
- " " de base $\vec{C}$ Centré : " " " " ⊕ des noeuds suplementaire au centre des faces.

(Correspondant au plan $(\vec{a}, \vec{b})$, (soit $\vec{b}, \vec{a}$) selon le Cas.

$\vec{c}$ $\vec{b}$ $\vec{a}$ α β γ

- Les 7 systèmes Cristallins et les 14 réseaux de Bravais:

(Voir feuillet)

→ Structure des Edifices ioniques:

1) Composé MX:

- Type CsCl : C'est une structure à R. Cubique P ; L'ion Cs^+ occupe le Centre de la maille elementaire et entouré par 8 ions Cl^- disposés aux sommets du Cube. La coordinence est 8.

(d)

$a\sqrt{2}$

$\bullet$: Cl^-

$\bullet$: Cs^+

a

Parmi les facteurs qui décident des types structurels qu'adepte une composé ionique MX est le rapport du rayon ionique r^+/r^- qui a été Longtemps Considéré comme prépondérant.

* Rapport r^+/r^- :

Il y a Contact entre anion et cation selon la grande diagonale du Cube.

$(a^2 + 2a^2) = d^2 = 3a^2$ $\qquad r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

$d = a\sqrt{3}$. $\frac{1}{2r^-} \geq \frac{1}{a}$ ← $2r^- \leq a$ (2 charge de m signe ⊕ ou ⊖ se repoussent).

d'où : $\frac{r^+}{2r^-} + \frac{r^-}{2r^-} \geq \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{a}$

$\frac{r^+}{r^-} + 1 \geq \sqrt{3} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$

or $r^+ < r^-$ (Car r^- s'attire un electron) donc $\frac{r^+}{r^-} < 1$.

$0,732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1$

Condition pour que les structure de types CsCl soient stables.

- Type NaCl : le clorure de saudium possède un réseau Cubique F, les ions Cl^- occupent les sommets et milieux du face ; les ions Na^+ les milieux des arêtes et Centres de la maille. La Coordinence est 6.

× : Na^+

$\bullet$: Cl^-

$2(r^+ + r^-) = a$

$4r^- \leq a\sqrt{2}$

$\frac{①}{②} \rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$.

$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732$

domène de stabilité de NaCl.

→ Type ZnS :

La structure blende ZnS Cristallise dans un réseau, ~~chaque~~ Cubique, les ions S^{2-} forme un réseau C.F.C ; et les Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraedriques

× : Zn^{2+}
• : S^{2-}

$[Zn^{2+}] = [S^{2-}] = 4$

$$(2(r^+ + r^-))^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \frac{3a^2}{4}$$

$$2(r^+ + r^-) = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r^+ + r^- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (1)$$

$$2r^- \leqslant \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \Rightarrow \frac{r^+}{2r^-} + \frac{r^-}{2r^-} \geqslant \frac{a\sqrt{3}}{4} \times \frac{2}{a\sqrt{2}}$$

$$\frac{r^+}{r^-} + 1 \geqslant \frac{\sqrt{6}}{2} \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geqslant \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0{,}225$$

Exp : BeTe ; AlAs ; BeS, SiC ← $0{,}225 \leqslant \frac{r^+}{r^-} \leqslant 0{,}414$

1-4) Type ZnS (WÜRSITE) :

La WÜRSITE Cristallise dans le système hexagonal, les atomes de (S^{2-}) constituent un réseau hexagonal simple et les atomes (Zn^{2+}) occupent la moitié des sites tétraedriques

S^{2-} : • $(0,0,0)$ $(2/3 ; 1/3 ; 1/3)$.

Zn^{2+} : × $(0,0,3/8)$ $(2/3 ; 1/3 , 7/8)$ moitié des sites tétraedriques

exp : ZnO ; BeO ; ZnTe ; CdS .

2) Structure Lamellaire :

La structure lamellaire est constituée par superposition d'une serie de feuillets séparés des proches voisins par environ 3 à 4 Å ; alors que la distance entre atomes dans un feuillet est de l'ordre de 2 à 3 Å

Exp = $CdCl_2$

feuillet — Cl^- / Cd^{2+} / Cl^- — 2,74 Å

Liaison de Wander waals 3,68 Å

feuillet — Cl^- / Cd^{2+} / Cl^-

2_1) Type Nickeline (NiAs).

Dans la structure (NiAs) ; les atomes de As constituent hexagonal simple et les atomes de Ni occupent tous les sites octaedriques.

Exp : CrS ; FeS ; FeSe ; NiSe.

La structure CdI_2 peut être considerer comme derivée de structure NiAs en enlevant une couche d'atomes Ni/2 alternativement càd les cations Cd^{2+} occupent la moitié des sites octaedriques dans l'hexagonal compact.

3) structure de type MX_2 :

3_1) structure fluorine CaF_2 :

La structure peut être représenter de 2 façons :

-> les cations aux sommets et aux centres des faces d'un réseau c.f.c, et les anions occupent tous les sites tetraedriques de ce réseau.

-> les cations aux centres de la moitié du cube d'arête a/2 et les anions sont aux sommets, aux centres des faces, aux milieux des arêtes et au milieu du cube.

$T(1/4 ; 1/4 ; 1/4)$

Exp : BaF_2 ; MgF_2 ; SnF_2 ; $SrCl_2$; ThO_2 ; CeO_2

$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 12 \times \frac{1}{4} + 1$

$1 + 3 + 3 + 1 = 8$

$[Ca^{2+}] = 8$

$[F^-] = 4$

→ Antifluorine : Dans la structure antifluorine (K_2O) ; l'anion O^{2-} prend la place du cation K^+ ; et le cation K^+ prend celle de O^{2-} correspond donc aux indices de coordinat° $[K^+] = 4$ et $[O^{2-}] = 8$.

Exp : Mg_2Si ; Be_2B, B_4C.

3_2_ structure de type rutile TiO_2 :

Dans la structure rutile ; les atomes de Ti ont une structure quadratique centrée et les atomes de O se déplace autour de Ti, aux sommets d'un octaèdre déformé, Chaque atome de O se trouve entouré des 3 atomes de Ti dans un m̂ plan.

$[Ti^{4+}] = 6$.

$[O^{2-}] = 3$.

exp : CO_2 ; MnO_2 ; TeO_2 ; GO_2 ......

les condit° de stabilité de cette structure sont les mêmes que les composés MX relative à l'indice 6 Càd celle de la structure NaCl soit :

$$0,414 \leq \frac{r+}{r-} \leq 0,732$$

pour le rutile $r_{Ti^{4+}} = 0,68 Å$, $r_{O^{2-}} = 1,4 Å$ } $\frac{r+}{r-} = 0,486$.

3_3_ structure de type silice (SiO_2) :

(β)

Parmi les différentes variétés de la silice, la plus simple à décrire, est la Cristobalite C'est une variété stable, au dessus de 1470°C qui cristallise dans le système C f.C

Dans cette structure, les atomes de Si occupent les positions identiques à celle des ions Zn et S dans la blende ; et entre chaque paid de Si voisin, vient s'insérer un O.

Chaque Si est entouré de 4 O placés aux sommets d'un tétraèdre, et chaque O est lié à 2 Si.

• : Si^{4+}

x : O^{2-}

$[O^{2-}] = 2$

$[Si^{4+}] = 4$

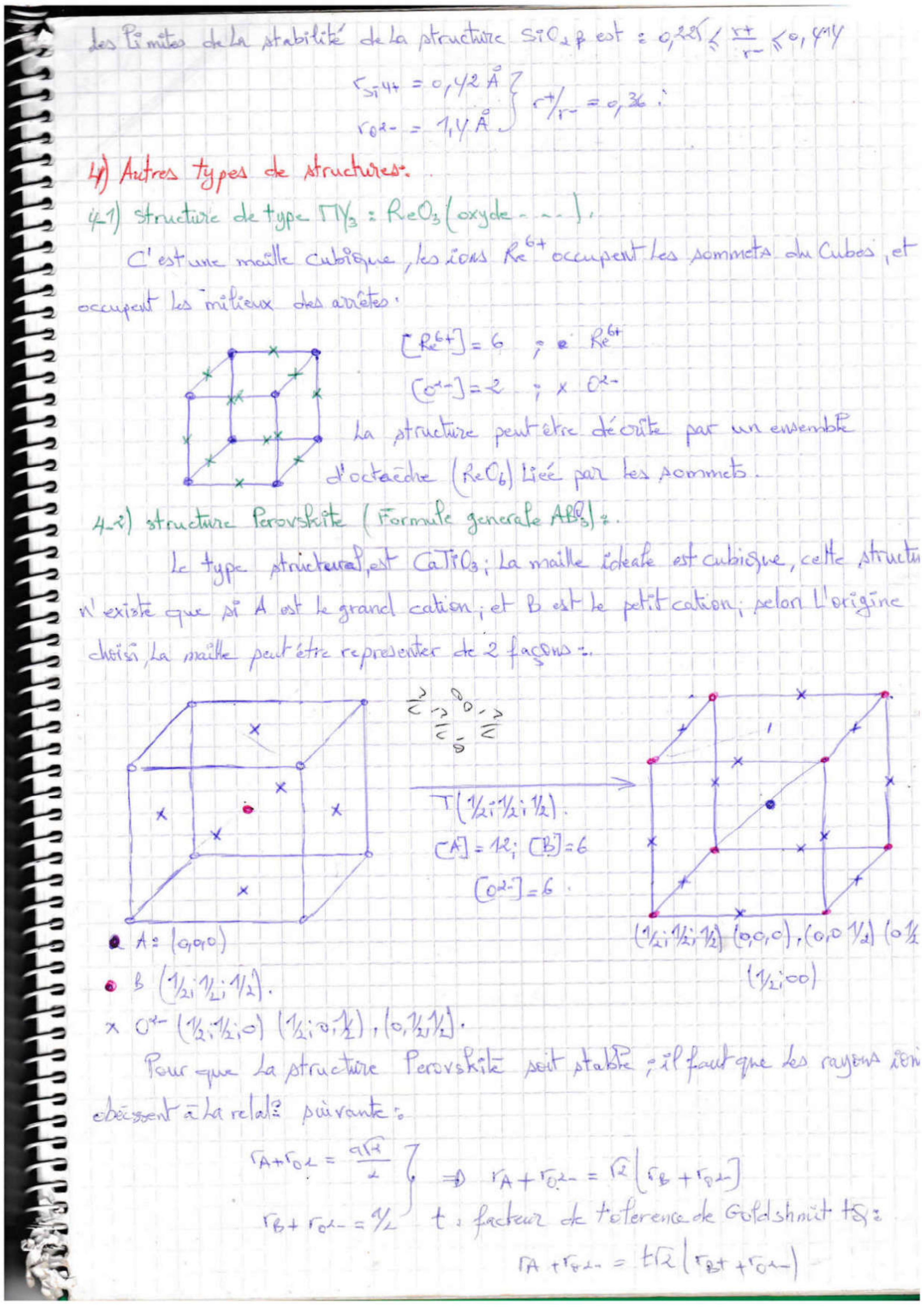
les limites de la stabilité de la structure SiO_2 β est : $0,225 \leq \frac{r+}{r-} \leq 0,414$

$$\left.\begin{array}{l} r_{Si^{4+}} = 0,42\ \text{Å} \\ r_{O^{2-}} = 1,4\ \text{Å} \end{array}\right\} r^+/r^- = 0,36\ ;$$

4) Autres types de structures :

4-1) Structure de type MY_3 : ReO_3 (oxyde - - -).

C'est une maille cubique, les ions Re^{6+} occupent les sommets du cubes, et occupent les milieux des arrêtes.



$[Re^{6+}] = 6$; • Re^{6+}

$[O^{2-}] = 2$; × O^{2-}

La structure peut être décrite par un ensemble d'octaèdre (ReO_6) liée par les sommets.

4-2) structure Perovskite (Formule generale ABO_3) :

Le type structural est $CaTiO_3$; La maille ideale est cubique, cette structure n'existe que si A est le grand cation ; et B est le petit cation ; selon l'origine choisi La maille peut être representer de 2 façons :

$T(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$

$[A] = 12$; $[B] = 6$

$[O^{2-}] = 6$.

• A : (0,0,0)

• B (1/2 ; 1/2 ; 1/2).

× O^{2-} (1/2 ; 1/2 ; 0) (1/2 ; 0 ; 1/2), (0, 1/2, 1/2).

(1/2 ; 1/2 ; 1/2) (0,0,0), (0,0 1/2) (0 1/2 … (1/2 ; 0 0)

Pour que La structure Perovskite soit stable ; il faut que les rayons ioni… obéissent à La relat° suivante :

$$\left.\begin{array}{l} r_A + r_{O^{2-}} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \\ r_B + r_{O^{2-}} = a/2 \end{array}\right\} \Rightarrow r_A + r_{O^{2-}} = \sqrt{2}\,(r_B + r_{O^{2-}})$$

t : facteur de tolerence de Goldshmit tq :

$$r_A + r_{O^{2-}} = t\sqrt{2}\,(r_{B^+} + r_{O^{2-}})$$

si $0,85 \leq t \leq 1$ ⇒ Perovskite ideale

si $0,77 \leq t \leq 0,85$ ⇒ " deformé

si $t \leq 0,77$ pas de structure perovskite.